

CH₃-X-H (X=O, S, Se, Te) の Raman, IR および NMR

浜 田 圭之助・森 下 浩 史・筒 井 保 之

(昭和50年10月31日受理)

The Raman, IR and NMR of CH₃-X-H (X=O, S, Se, Te)

Keinosuke HAMADA, Hirofumi MORISHITA and Yasuyuki TUTUI

Faculty of Education, Nagasaki University, Nagasaki 852

(Received October 31, 1975)

Abstract

The authors obtain the Raman, IR and NMR spectra of CH₃-X-H (X=O, S, Se, Te). The spectra have been analyzed on the basis of C_s symmetry, but the present observations show that the obtained spectra can be explained on the basis of C_{3v} symmetry. Because it is in good agreement with theoretical expectations for C_{3v} model that four parallel type bands are polarized in Raman and have P, Q and R branches in infrared, the P-R separations of which are observed to be 40, 30 and 24 cm⁻¹ for CH₃OH, CH₃SH and CH₃SeH, and are estimated to be 43.2, 28.8 and 24.3 cm⁻¹ for them respectively, on the basis of the parameters for C_{3v} model. The observed spectra of these molecules resemble closely those of CH₃-C≡N and CH₃-Br, whose symmetry is C_{3v}. In addition, the NMR spectra strongly support a C_{3v} model for CH₃-X-H.

1. 序 論

メタノール(CH₃OH)¹⁻⁶⁾, メタンチオール(CH₃SH)⁷⁻¹¹⁾ および メタンセレンール(CH₃SeH)¹²⁻¹⁴⁾, メタンテルロール(CH₃TeH)¹⁵⁾ の振動スペクトルは, 殆んどのものが C_s 対称に基づいて解析されている。ところが帰属に食い違いがあるものや, あきらかに倍音であるものを基準振動に帰属しているような誤りも見られる。そしてまた最少の慣性能率の軸が C-X

軸に非常に接近し、近似的には対称こまの対称軸に一致すると述べている文献もある。^{*1, 14, 15)}しかし $\text{CH}_3\text{-X-H}$ ($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) タイプ分子について測定したスペクトルは、 C_s 選択則 $[8A'(R, p; IR) + 4A''(R; IR)]$ よりもむしろ、 C_{3v} 選択則 $[4A_1(R, p; IR) + 4E(R; IR)]$ に従っているように思えた。そこで著者は $\text{CH}_3\text{-X-H}$ タイプの構造を振動スペクトルおよび回転-振動スペクトルに基づき、また構造類似の臭化メチル(CH_3Br)、アセトニトリル ($\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$) のスペクトルとの比較研究により決定しようとした。

2. 実 験

メタンセレンオールおよびメタンテルロール^{*2)} は共に文献¹⁶⁾ に従って合成した。 $\text{CH}_3\text{-Br}$, $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$, $\text{CH}_3\text{-O-H}$ および $\text{CH}_3\text{-S-H}$ は市販品を購入して蒸留により精製した。

ラマンスペクトルは日本電子 JEOL JRS-S1B レーザラマン分光光度計(Ar^+ , 4880 Å)により、赤外スペクトルは島津 IR-450 型赤外分光計(光学物質は KRS-5)により、NMR は JEOL JNM PS-100型スペクトロメーターにより測定した。

3. 結果および考察

3-1 アセトニトリル (CH_3CN)

CH_3CN が CH_3Br と同じく C_{3v} 構造を持つことは周知の事実である¹⁷⁾。 $\text{CH}_3\text{-X-H}$ ($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) タイプ分子が C_{3v} 構造を持つ場合、4つの全対称振動と4つの縮重振動を示すはずである。一方、低対称の C_s 構造を持つ場合、12の基準振動を示すはずである。このことは次の表1に示す既約表現により明白である。測定した CH_3CN のスペクトルは^{*3)}、バンド数、

Table 1 Irreducible representations of C_{3v} and C_s for $\text{CH}_3\text{-X-H}$ type molecule

$\text{CH}_3\text{-X-H}$	C_{3v}	$4A_1[R, p; IR(\parallel)] + 4E[R, dp; IR(\perp)]$
	C_s	$8A'[R, p; IR] + 4A''[R, dp; IR]$
$\text{CH}_3\text{-X}$	C_{3v}	$3A_1[R, p; IR(\parallel)] + 3E[R, dp; IR(\perp)]$

ラマンバンドの polarization state, 赤外バンドの包絡線など、すべて C_{3v} 構造について理論的に予想されるところと完全に一致した。そして同じく C_{3v} 構造を持つ CH_3Br のスペクトルと非常によく似ている(図1参照)。

*1) これはつまり $\sim C_{3v}$ ということである。

*2) CH_3TeH は極めて不安定で、室温においても純酸素と爆発的に反応する。

*3) 文献¹⁾の示す帰属と完全に一致したが、波数値は著者の実測値を示した。

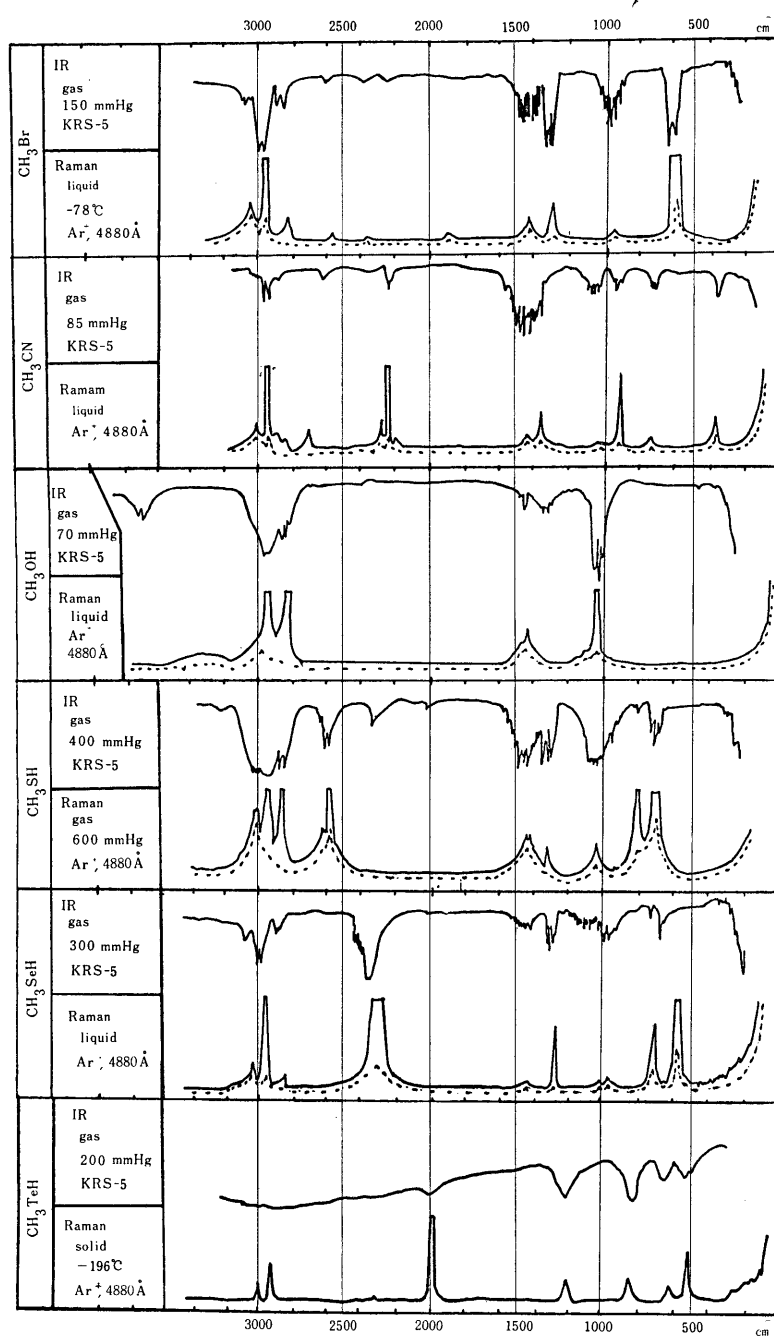

Fig.1 Raman and infrared spectra of CH_3Br , CH_3CN and $\text{CH}_3\text{-X-H}(\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te})$

Table 2 Symmetry species, selection rules, band type, *P-R* separation and frequency assignments

Species	CH ₃ Br		cm ⁻¹	CH ₃ CN		cm ⁻¹	CH ₃ OH		cm ⁻¹
	Form of Vibration	Raman	IR	$\Delta\nu_{PR}$	Raman	IR	$\Delta\nu_{PR}$	Raman	IR
<i>A₁</i>	$\nu_s X-H$	nil	nil	—	(p)2250vs ()2254m	(?)	#1) (p)3330m ()3710m	#1) ()3710m	40
	$\nu_s CH_3$	(p)2959vs ()2983vs	26	(p)2950vs ()2964m	24	(p)2940vs ()2940vs	(?)		
	$\nu_s C-X$	(p) 596vs () 611vs	26	(p) 916vs () 920m	24	(p)1033vs ()1034vs	40		
	$\delta_s CH_3$	(p)1298m ()1309vs	26	(p)1373m ()1380m	(?)	(p)1450m ()1452m	40		
<i>E</i>	$\nu_{as} CH_3$	(d)3050m (⊥)3075m	—	(d)3030m (⊥)3038w	—	(d)2993m (⊥)2993m	—		
	$\delta_{as} CH_3$	(d)1417m (⊥)1433s	—	(d)1445w (⊥)1441s	—	(d)1475w (⊥)1480w	—		
	$\rho_r CH_3$	(d) 958w (⊥) 958s	—	(d)1040w (⊥)1052m	—	(?) 1114vw (?)1105vw	—		
	$\rho_r X-H$	nil	nil	—	(d) 380m (?) 360m	—	(?) ? (⊥)1347m	—	
<i>E</i> × <i>E</i>	$2 \times \delta_{as} CH_3$	(p)2840m ()2856m	26	(p)2876m ()2876w	24	(p)2836vs ()2852s	40		
	$2 \times \rho_r CN$	—	—	(p) 745w () 718m	(?)	—	—	—	

#1) The very considerable difference between Raman frequency in the liquid and in #2) These band contours look like mixing (||) type band with (⊥) type #3) The polarization state of this band is against C_{3v} as well as C_s selection

3-2 メタノール (CH₃OH)

3-2-1 平行タイプ赤外バンドおよび(*p*)ラマンバンド…… CH₃CN の2876cm⁻¹赤外バンドは基準振動バンドとも考えられるが、2876cm⁻¹と2964cm⁻¹バンドは Fermi 共鳴¹⁸⁾によるダブルットを形成し、それらの中央は CH₃ 非対称変角振動($\delta_{as}CH_3$)バンドの波数の2倍に大体一致する。従って CH₃CN の2876cm⁻¹バンドは $\delta_{as}CH_3$ の倍音で、2964cm⁻¹バンドが CH₃ 対称伸縮振動(ν_sCH_3)に帰属される。CH₃OH においては2940cm⁻¹赤外バンドが ν_sCH_3 に、2852cm⁻¹バンドが $\delta_{as}CH_3$ の倍音に帰属されることは、CH₃CN のそれ等との比較により容易に判る。また平行タイプ赤外バンドは図2に示すように *PQR* 包絡線を示し、その *P-R* 分離は分子固有の一定値を示すはずである。CH₃OH の場合 *P-R* 分離値は40cm⁻¹である。これに対応するラマンバンドは(*p*)バンドであるはずであるが、何れも予想通りになっている。

赤外の1452cm⁻¹バンドは、ラマンの(*p*)1450cm⁻¹バンドに対応するもので、CH₃Br の1309cm⁻¹赤外 ((*p*)1298cm⁻¹ラマン) バンドおよび CH₃CN の1380cm⁻¹赤外 ((*p*)1373cm⁻¹ラマン) バンドの比較から容易に CH₃ 対称変角振動(δ_sCH_3)に帰属される。このバンドは強度が弱く、1480cm⁻¹バンドとオーバーラップしているため *PQR* 構造ははっきりしない。1034cm⁻¹赤外 ((*p*)1033cm⁻¹ラマン) バンドは典型的な(||)バンドを示し、対応するラマンバンドは

CH ₃ SH		cm ⁻¹ $\Delta\nu_{PR}$	CH ₃ SeH		cm ⁻¹ $\Delta\nu_{PR}$	CH ₃ TeH		cm ⁻¹ $\Delta\nu_{PR}$
Raman	IR		Raman	IR		Raman	IR	
(p)2605vs	(\parallel)2606s ^{#2)}	(?)	(p)2297vs	(\parallel)2342vs ^{#2)}	(?)	1984vs	1995vw	(?)
(p)2953vs	(\parallel)2956vs	30	(p)2930vs	(\parallel)2962s	24	2930m	(?)	(?)
(p) 712vs	(\parallel) 712s	30	(p)575vs	(\parallel)670vs ^{#2)}	(?)	521m	515m	(?)
(p)1338m	(\parallel)1333vs	30	(p)1272s	(\parallel)1289s	24	1224m	1218m	(?)
(d)3020s	(\perp)3028s ^{#2)}	—	(d)3012m	(\perp)3043m ^{#2)}	—	3016w	(?)	—
(d)1456w	(\perp)1452s ^{#2)}	—	(d)1425w	(\perp)1432m ^{#2)}	—	(?)	(?)	—
(p)812vs*3)	(?) 802w	—	(p)711s*3)	(\parallel)731vw ^{#2)}	—	636w	610m	—
(d)1056m	(\perp)1058vs	—	(d) 995w	(\perp)1032m	—	857m	860s	—
(p)2870vs	(\parallel)2880s	30	(p)2822m	(\parallel)2872m	24	(?)	(?)	(?)
—	—	—	—	—	—	—	—	—

frared one in the gas is due to the difference of hydrogen-bonding in the both states, one.

rules. A clear account is not given of their violation of selection rules.

(*p*)バンドを示しており, CH₃CNのC-C対称伸縮振動(ν_s C-C)バンドとの比較から, C-O対称伸縮振動に帰属されることは明らかである。最後に残った3710cm⁻¹赤外バンドは(\parallel)タイプバンドで, 対応するラマンの(*p*)3330cm⁻¹バンドと共に, O-H伸縮振動(ν_s O-H)に帰属される。 ν_s OHが赤外とラマンとで波数の差が非常に大きいのは, 赤外スペクトルが気体で測定されているのに対し, ラマンスペクトルは液体*4)で測定されていることによる, 水素結合の影響の相違のためである。*5,19,20)

3-2-2 垂直タイプ赤外バンドおよび(*dp*)ラマンバンド……CH₃非対称伸縮振動(ν_{as} CH₃)およびCH₃非対称変角振動(δ_{as} CH₃)は, 何れの分子においても, 大体一定の波数領域に現われることはよく知られた事実である。^{21,22)}したがってCH₃OHの(\perp)2993cm⁻¹赤外((*dp*)2993cm⁻¹ラマン)バンドは ν_{as} CH₃に, (\perp)1480cm⁻¹赤外((*dp*)1475cm⁻¹ラマン)バンドは δ_{as} CH₃に帰属されることは, CH₃BrおよびCH₃CNの対応バンドから容易に分る。O-H横ゆれ振動(ρ_r OH)は, H₂Oの変角振動(δ H-O-H)の振動波数に比較的近いはずで, (?)1105cm⁻¹バンドより(\perp)1347cm⁻¹赤外バンドがより妥当と思われる。これに対応するラマンバンドは, 強度が弱くて測定にかからなかったものと思われる。残るはCH₃横ゆれ振動(ρ_r CH₃)で

(*4) 気体状態でのラマンスペクトルの測定は室温で気体である物質を除いて一般に困難である。

(*5) 液体の ν_s OH赤外バンドでは, 液体ラマン・バンドと略々同じ波数を示す。

	Parallel band(\parallel)				Perpendicular band(\perp)			
	$\nu_{\text{S-CH}_3}$	$\delta_{\text{S-CH}_3}$	$\nu_{\text{C-X}}$	$\nu_{\text{S-X-Y}}$	$\nu_{\text{as-CH}_3}$	$\delta_{\text{as-CH}_3}$	$\rho_{\text{r-CH}_3}$	$\rho_{\text{r-CH}_3}$
$\text{CH}_3\text{-Br}$	$\Delta\nu_{\text{PR}} = 26 \text{ cm}^{-1}$							
				nil				nil
	2983	1309	611	---	3075	1417	958	---
$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$	$\Delta\nu_{\text{PR}} = 24 \text{ cm}^{-1}$							
		over-lapped						
	2964	1380	920	2254	3033	1441	1052	360
$\text{CH}_3\text{-O-H}$	$\Delta\nu_{\text{PR}} = 40 \text{ cm}^{-1}$							
	over-lapped				overlapped		weak	
	2940	1452	1034	3710	2993	1480	1105	1347
$\text{CH}_3\text{-S-H}$	$\Delta\nu_{\text{PR}} = 30 \text{ cm}^{-1}$							
	2956	1333	712	2606	3028	1452	802	1058
$\text{CH}_3\text{-Se-H}$	$\Delta\nu_{\text{PR}} = 24 \text{ cm}^{-1}$							
	2962	1289	670	2342	3043	1432	731	990

Fig.2 The band shapes of infrared parallel(\parallel) and perpendicular(\perp) type bands of CH_3Br , CH_3CN and $\text{CH}_3\text{-X-H}$ ($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}$)

あるが、1105cm⁻¹ 赤外) (C?)1114cm⁻¹ ラマン) バンドがこれに帰属される。

3-3 メタンチオール(CH₃SH), メタンセレンオール(CH₃SeH) およびメタンテルロール(CH₃TeH) *6, 23)

CH₃ 伸縮振動(ν CH₃) および CH₃ 変角振動(δ CH₃) は、どの分子を通じて大体一定の領域に現われるので、それらの帰属は波数領域、バンドの形、あるいは polarization state を考慮することにより比較的容易に決められた(表2参照)。一方 CH₃-X-H タイプ分子の特徴あるスペクトルは C-X 対称伸縮振動(ν C-X), X-H 対称伸縮振動(ν X-H) および X-H 横ゆれ振動(ρ_r X-H) である。C-X 伸縮振動(ν C-X) (X=O, S, Se, Te) については CH₃OH, CH₃SH, CH₃SeH および CH₃TeH に対しては、赤外1034cm⁻¹ (ラマン(p)1033cm⁻¹) 712cm⁻¹ ((p)712cm⁻¹), 670cm⁻¹ ((p)574cm⁻¹) および515cm⁻¹ ((p)521cm⁻¹) *6) バンドがそれぞれ帰属される。赤外バンドは典型的な(∥)タイプバンドで *PQR* 枝を示し、ラマンバンドは(p)バンドであることを示している。なお波数は X (=O, S, Se, Te) の原子量の増加に従って次第に減少している。

X-H 伸縮振動(ν X-H) については、CH₃Br にはこれらのバンドが現われないところから、スペクトルを比較することにより容易に帰属が行なわれる。CH₃CN, CH₃OH, CH₃SH, CH₃SeH および CH₃TeH の ν X-H に 2254cm⁻¹ ((p)2250cm⁻¹), 3710cm⁻¹ ((p)3330cm⁻¹) *5, 2606cm⁻¹ ((p)2605cm⁻¹), 2342cm⁻¹ ((p)2297cm⁻¹) および1995cm⁻¹ ((p)1984cm⁻¹) *6) バンドが帰属されることは明白である。これらラマンバンドは、すべて(p)バンドであって理論的に予想されるところと一致するが、赤外バンドにおいては、CH₃CN と CH₃OH では予想通り *PQR* 枝を示しているが、CH₃SH の ν SH 赤外バンドはむしろ(⊥)タイプのものに近い形をしており、CH₃SeH の ν SeH 赤外バンドは(∥)タイプと(⊥)タイプの混合したような形をしている(図2)。波数は ν C-X の場合と同様に X の原子量の増加と共に減少している。

X-H 横ゆれ振動(ρ_r XH) に帰属されるバンドとして、CH₃OH に対しては 1347cm⁻¹ と 1105cm⁻¹ 赤外バンド、CH₃SH に対しては 1058cm⁻¹ と 802cm⁻¹, CH₃SeH に対しては 1032cm⁻¹ と 731cm⁻¹ が残っているが、CH₃OH の ρ_r OH の帰属との対比から(3-2-2参照)、高波数側の 1058cm⁻¹ ((d)1056cm⁻¹) バンド、1032cm⁻¹ ((d)995cm⁻¹) *7) バンドをそれぞれ ρ_r SH, ρ_r SeH に帰属した。CH₃TeH の ρ_r TeH には 860cm⁻¹ ((d)857cm⁻¹) *6) バンドが帰属される。X の原子量の増加に伴い ρ_r XH の波数は漸減している。

CH₃横ゆれ振動(ρ_r CH₃)には、最後に残ったバンドを帰属した。すなわち CH₃OH, CH₃SH, CH₃SeH および CH₃TeH にそれぞれ 1105cm⁻¹ ((?)1104cm⁻¹), 802cm⁻¹ ((p)812cm⁻¹), 731cm⁻¹ ((p)711cm⁻¹) および 610cm⁻¹ ((?)636cm⁻¹) をそれぞれ帰属した。ここで問題になるのは ρ_r CH₃ バンドは赤外では(⊥)タイプバンド、ラマンでは(dp)バンドであるはずであるの

*6) 固体で測定したのでラマンスペクトルの polarization state は不明であるが、文献 (10)より(p)であることが分る。不安定物質であるため赤外の回転-振動スペクトルは得られなかった。

*7) (⊥)タイプバンドは鞍型をしており、あたかも二つのバンドから構成されているかのように見え実際にも、複数の基準振動に誤って帰属されている例をよく見る。たとば図2の CH₃Br の δ_{as} CH₃ バンドは、典型的な強、弱、弱の強度の繰り返しを示し、3回回転軸を持つ分子の1つの基準振動バンドであるが分解能の悪い分光器では鞍型の包絡線を示し、2つのバンドの如く見られる。

*8) C_{3v} としたのでバンドの形、polarization state に矛盾があるのであれば C_s ではないかということ

に, CH_3SH および CH_3SeH では, 赤外では(∥)タイプバンドをラマンでは(*p*)バンドを示している。 CH_3TeH の $\rho_r\text{CH}_3$ の (*p*)*⁶? の意味も, $\rho_r\text{CH}_3$ バンドが(*p*)バンドであるのはおかしいということであろう。これ等バンドの型と polarization state における矛盾は, 今後の研究課題である。^{*8)}

3-3 赤外バンドの形

3-3-1 *P-R* 分離^{*6)}……平行タイプバンドは *P Q R* 枝より成り, その *P-R* 分離値($\Delta\nu_{PR}$)は Gerhard 等により次のように計算されている。

$$\Delta\nu_{PR} = S(\beta) / \pi \sqrt{kT/I_B}$$

ただし, $S(\beta)$ は分離関数で次式で表わされる。

$$\log_{10} S(\beta) = 0.721 / (\beta + 4)^{1.13}, \text{ このとき } \beta = (I_B/I_A) - 1$$

I_A : こま軸に関する慣性能率

I_B : こま軸に垂直な軸に関する慣性能率

Table 3 Parameters²⁴⁾, *P-R* separation and rotational constant, *B*

	CH_3Br	CH_3CN	CH_3OH	CH_3SH	CH_3SeH
X-H(or C≡N), Å	—	1.157	0.960	1.329	1.470
C-X(or C-C), Å	1.942	1.458	1.427	1.818	1.942
C-H, Å	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10
∠CHC	109°	109°	109°	109°	109°
∠CXH	—	180°	180°	180°	180°
$I_A; \times 10^{-40} \text{g} \cdot \text{cm}^2$	5.328	5.328	5.328	5.328	5.328
$I_B; \times 10^{-40} \text{g} \cdot \text{cm}^2$	85.347	73.448	32.132	64.016	86.887
$\Delta\nu_{PR}(\text{obs.}), \text{cm}^{-1}$	26	24	40	30	24
$\Delta\nu_{PR}(\text{calc.}), \text{cm}^{-1}$	24.5	26.7	43.2	28.8	24.3
$B(\text{obs.}), \text{cm}^{-1}$	—	—	0.94	—	—
$B(\text{calc.}), \text{cm}^{-1}$	0.33	0.38	0.87	0.44	0.32

表3に記載したところの構造パラメーター²⁴⁾を使用し, C-X-Hを直線(C_{3v})として, 上式より $\Delta\nu_{PR}$ を計算し, 実測値(図2参照)と比較した。*P-R*分離の実測値と計算値は大体よく一致している。

3-3-2 回転微細構造……平行タイプ赤外バンドは *P Q R* 枝より成るが, 好条件^{*9)}での測

になるが, C_s ではスペクトルの帰属は全くできないし, 第一, (∥)タイプとか(⊥)タイプとかの別も見られないはずである。したがって C_{3v} , C_s 何れの選択則より予想されるバンド形, あるいは polarization state にも矛盾する。

*9) 測定分子の室温での蒸気圧が高いこと, 高分解能分光器が使用できるなどの他, 分子自身の慣性能率 I_B が小さいことなどである。

*10) 3-3-4に述べた $2 \times \delta_{as}\text{CH}_3$ を基準振動に帰属したものが見られる。

定では P と R 枝に回転微細構造が見られる。その微細構造の線間隔は近似的に $2B^{25, 26)}$ (B は回転定数) である。一方回転定数 B は次式より求めることができる。

$$B = h/8\pi^2 c I_B$$

回転定数 B の実測値は、図3に示すように CH₃OH の場合にしか得られなかったが、計算値とよい一致を示している(表3参照)。

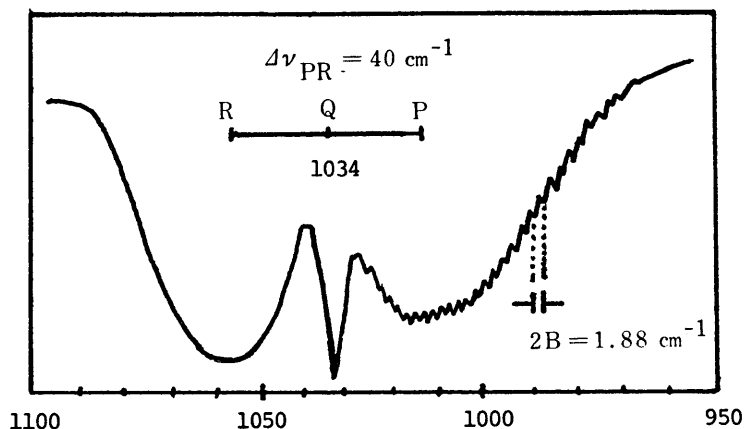


Fig.3 The rotation-vibrational spectrum of ν_s C-O of CH₃OH

図2に示すように CH₃SH の ν_s S-H, および CH₃SeH の ν_s Se-H の赤外バンドの形は、あたかも回転微細構造を示しているかの如き感があるが、その構造の線間隔は $2B$ 値よりはるかに大きく、むしろ(⊥)タイプの連続した Q 枝に似ている(3-2参照)。

3-3-3 連続 Q 枝*……垂直タイプバンドは Q 枝の連続したものから成っている。特に3回転軸を持つ分子においては、この連続した Q 枝の強度が強, 弱, 弱の繰り返しとなること大きな特徴である²⁷⁾。CH₃Br および CH₃CN では(⊥)タイプバンドに強, 弱, 弱の繰り返しははっきりと見られる。これは3回転軸を持つ分子として当然のことである。CH₃OH の場合, (⊥)タイプバンドの強度が弱くははっきりしないが一部で辛うじてそれが見られる。CH₃SH および CH₃SeH では, (||)タイプと(⊥)タイプのバンドが混り合ったように見えるものもあり, 純粋に(⊥)タイプバンドの特徴を示すものでもはっきりした強, 弱, 弱の強度の繰り返しは見られない(3-2参照)。

3-3-4 Fermi 共鳴…… $\sim 2850\text{cm}^{-1}$ および $\sim 2950\text{cm}^{-1}$ 領域では, 赤外の(||)バンド, ラマンの(p)バンドは, ν_s CH₃ と $2\times\delta_{as}$ CH₃ の Fermi ダブルレット¹⁷⁾ であることは周知の事実である。一般に倍音, 結合音は強度が中程度以下であるが, $2\times\delta_{as}$ CH₃ バンドの強度の強いものは, 強い Fermi 共鳴によるものである。また δ_{as} CH₃ の波数の2倍が上記ダブルレットの略々中央の値となることも Fermi 共鳴の裏付けとなる。各分子の $2\times\delta_{as}$ CH₃ の帰属は表2に示している。

3-3-5 CH₃-X-H (X=O, S, Se, Te) の NMR スペクトル……図4に測定した NMR スペクトルを示す。CH₃ のシグナルの化学シフトは CH₃OH を除いて, それぞれの分子において大きな変化は見られないが, XH のシグナルの化学シフトはそれぞれの分子において, 非常に特徴がある。まず CH₃OH の OH の化学シフトが低磁場側に大きくずれているのは水素結合に原

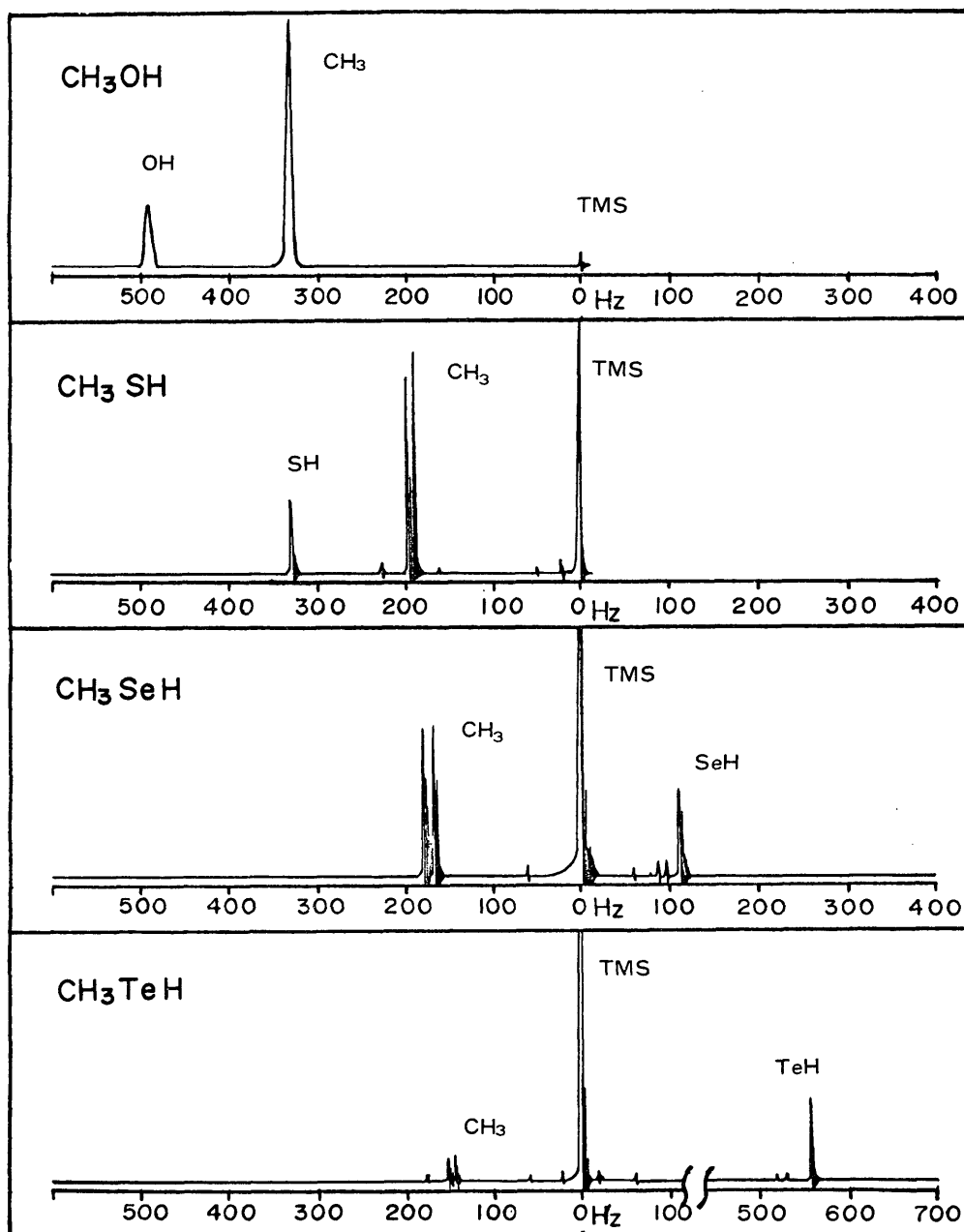


Fig. 4 NMR spectra of CH_3XH ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)

因がある。 CH_3TeH の場合 TeH のシグナルが、非常に高磁場側にシフトしていることは、 Te-H 結合の脆弱であることを示すもので、 CH_3TeH が室温で純酸素と爆発的に反応することをよく説明している。

4 結 論

C_{3v} 構造であることがはっきりしている CH₃Br および CH₃CN の振動スペクトル, および回転-振動スペクトルが, C_{3v} 構造に対して理論的に予態できる事項に完全に一致しているのは当然であるが, CH₃-X-H (X=O, S, Se, Te) のスペクトルもこれら C_{3v} 構造を持つ分子のスペクトルに非常に良く似ている。すなわち, バンドの数, 赤外バンドの形, ラマンバンドの polarization state 等, C_{3v} 選択則の示すところと良く一致している。これに加ふるに *P-R* 分離, 回転定数 *B* の実測値は, CH₃-X-H の構造を C_{3v} と仮定した計算値とよく一致した^{*6)}。

CH₃SH および CH₃SeH の一部のバンド形, あるいは polarization state において, C_{3v} 選択則では説明できない点もあるが, これ等は C_s 選択則 (表 1 参照) では益々説明がつかなくなる。更に, これまでの文献は^{1-14, 16)} C_s 構造を主張しているが, その中には帰属の食い違っているものや, 明らかに誤った帰属をしているものもあり^{*10)}, C_s 構造の根拠は薄弱である。さらに一部文献^{14, 15)} では C_{3v} 選択則に従ってスペクトルが完全に説明できるところから, CH₃-X-H 分子は近似的に C_{3v} であるとしているものもある^{*11)}。

これまで CH₃-X-H が C_s である, すなわち -X- がまがっているとする根拠の中には「H₂O 分子の -O- がまがっているので, 直線形の -O- はあり得ない」という先入観があったことは否定できない^{*11)}。しかしながら, 第 VI 族元素においては, (n-1)s²ns²np⁴ の ns² の 1 電子が np に励起され, 孤立電子を持った ns と np_z の軌道混成により -X- が直線となりうることは周知の事実である²⁸⁾。また実験的にも -X- が直線であることを支持する報告も多数なされている²⁹⁻³⁷⁾。ところが他方では前記論文以外にマイクロ波分光から, CH₃-X-H を C_s とする主張もあるが^{38, 39)}, NMR スペクトルは C_{3v} 構造を強く支持している。

使用したレーザ・ラマン分光光度計は文部省科学研究費補助金により購入した。当局に深く感謝するものである。

文 献

- 1) G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure II." Van Nostrand Reinhold Co., New York(1945), p. 332 and p. 334
- 2) M. Falk and E. Whalley, *J. Chem. Phys.*, **34**, 1554(1961)
- 3) C. Tanaka, K. Kuratani and S. Mizushima, *Spectrochim. Acta*, **9**, 265(1957)
- 4) T. Shimanouchi, "Tables of Molecular Vibrational Frequencies National Standard Reference Data Series, National Bureau of Standards, Washington D. C., 1967, NSRDS NBS 6, p. 19-24, 1967
- 5) A. J. Barnes and H. E. Hallam, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 1920(1970)
- 6) A. Serrallach, R. Meyer and Hs. H. Günthard, *J. Mol. Spectroscopy*, **52**, 94(1974)
- 7) I. W. May and E. L. Pace, *Spectrochim. Acta*, **24A**, 1605(1968)
- 8) H. W. Thompson and N. P. Skerrett, *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 812(1940)
- 9) D. W. Scott and J. P. McCullough, *J. Am. Chem. Soc.*, **80** 3554(1958)
- 10) H. W. Thompson and C. H. Miller, *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 22(1950)
- 11) I. F. Trotter and H. W. Thompson, *J. Chem. Soc.*, 481(1946)

*11) C_{3v} 選択則に従うのであるから C_{3v} 構造を持つことは明らかであるが, まがった -O- の先入観のため近似的に C_{3v} であるという表現になったのであろう。

- 12) A. B. Harvey and M. K. Wilson, *J. Chem. Phys.*, **45**, 678(1966)
- 13) T. Takenaka and R. Goto, *Nippon Kagaku Zasshi*, **83**, 997(1962)
- 14) A. B. Harvey and M. K. Wilson, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **1**, 101(1965)
- 15) C. W. Sink and A. B. Harvey, *J. Chem. Soc.*, **1969**, 1023
- 16) G. E. Cotes, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2839
- 17) A. W. Reitz and R. Skrabal, *Monatshefte f. Chem.*, **70**, 398 (1937)
- 18) A. Adel and E. F. Barker, *Phys. Rev.*, **45**, 277(1934)
- 19) J. Errera and P. Mollet, *Nature*, **138**, 882(1936)
- 20) A. M. Busmell, V. Deitz and W. H. Rodebush, *J. Chem. Phys.*, **5**, 501(1937)
- 21) W. H. Benett and C. F. Meyer, *Phys. Rev.*, **32**, 888(1928)
- 22) J. G. Moorhead, *Phys. Rev.*, **39**, 788(1932)
- 23) S. L. Gerhard and D. M. Dennison, *Phys. Rev.*, **43**, 197(1933)
- 24) T. Shimanouchi, "*Kozokagaku Shiryo*", Shokabo Publishing Co., 1966, Tokyo
- 25) G. M. Barrow, "*Introduction to Molecular Spectroscopy*" McGraw Hill, N. Y. (1962) p.52
- 26) P. Venkateswarlu, *J. Chem. Phys.*, **19**, 293(1951)
- 27) M. Davies, "*Infrared Spectroscopy and Molecular Structure*" Elsevier Publishing Co., New York (1963), p.153
- 28) W. J. Moore, "*Physical Chemistry*", Prentice Hall Inc., N. J. (1962) p.537
- 29) D. R. Lide, Jr. and R. L. Kuczkowski, *J. Chem. Phys.*, **46**, 4768(1967)
- 30) C. Matsumura and D. R. Lide Jr., *J. Chem. Phys.*, **50**, 71(1969)
- 31) D. R. Lide, Jr. and C. Matsumura, *J. Chem. Phys.*, **50**, 3080(1969)
- 32) E. P. Person and M. B. Trueblood, *J. Chem. Phys.*, **58**, 826(1973)
- 33) J. R. Durig and K. L. Hellams, *Inorg. Chem.*, **8**, 944(1969)
- 34) K. Hamada, *J. Phys. Soc. Japan*, **36**, 617(1974)
- 35) D. P. Stevenson and V. Schomaker, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1267(1940)
- 36) J. D. McCullough and G. Hamberger, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 803(1941)
- 37) G. D. Cristfferson, R. A. Sparks and J. D. McCullough, *Acta Cryst.*, **11**, 782(1958)
- 38) Y. Y. Kwan and D. M. Dennison, *J. Mol. Spectroscopy*, **43**, 291(1972)
- 39) R. M. Lees, *J. Chem. Phys.*, **57**, 824, 2249(1972)